

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-185277

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/02	5 0 0	9153-4D		
69/12		9153-4D		
C 0 1 B 3/50				

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-273995

(22) 出願日 平成6年(1994)11月8日

(31) 優先権主張番号 08/148999

(32) 優先日 1993年11月8日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591192661

ベンド リサーチ インコーポレイテッド
BEND RESEARCH, INCORPORATED

アメリカ合衆国 オレゴン州 97701 ベ
ンドリサーチ ロード 64550

(72) 発明者 デイビッド ジョン エドランド

アメリカ合衆国 オレゴン州 97756 レ
ッドモンド エヌダブリュー アトキンソ
ン 6575

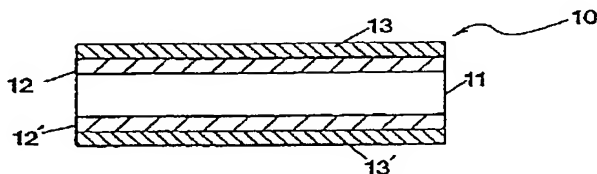
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 水素分離用複合金属膜

(57) 【要約】

【目的】 水素を他のガスと分離するための水素透過性、水素選択性で、かつ安定な複合金属膜を得る。

【構成】 水素透過性中間層 (12, 12') により分離されている水素透過性非孔質ベース金属層 (11) および水素透過性非孔質被覆金属層 (13, 13') を具えた水素分離用複合金属膜 (10) であって、前記中間層は純金属または金属合金ではなく、400~1000℃の温度において、水素との反応または前記ベース金属との反応または前記被覆金属との反応によって熱力学的な水素不透過性の層を形成することがないものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素分離用複合金属膜において、水素透過性中間層によって分離されている水素透過性非孔質ベース金属層および水素透過性非孔質被覆金属層を具え、前記中間層は純金属または金属合金ではなく、400～1000℃の温度において、水素との反応または前記ベース金属との反応または前記被覆金属との反応によって熱力学的に安定な水素不透過性の層を形成することがないものであることを特徴とする水素分離用複合金属膜。

【請求項 2】 前記ベース金属は、水素透過性ランタニド；周期表の第ⅠB族、第ⅢB族、第ⅣB族、第ⅤB族、第ⅦB族および第ⅧB族からの水素透過性遷移金属；および前記金属を20重量%以上含有する水素透過性合金からなる群から選択された金属であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 3】 前記被覆金属は、水素透過性遷移金属および該金属の水素透過性合金からなる群から選択された金属であり、前記被覆金属は400℃以上の温度において化学的にも物理的にも安定であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 4】 前記被覆金属は、本質的に、周期表の第ⅦB族および第ⅧB族からの遷移金属、および前記金属を20重量%以上含有する合金からなる群から選択された金属であることを特徴とする請求項 3 記載の複合金属膜。

【請求項 5】 前記被覆金属は、本質的に、Fe、Mn、Ni、Pd、PtおよびRuからなる群から選択された金属であることを特徴とする請求項 4 記載の複合金属膜。

【請求項 6】 前記中間層は微孔質であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 7】 前記中間層は酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 8】 前記中間層は酸化ランタンであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 9】 前記中間層は酸化モリブデンであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 10】 前記中間層は酸化ケイ素であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 11】 前記中間層は酸化タングステンであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 12】 前記中間層は酸化イットリウムであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 13】 前記中間層は硫化バナジウムであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 14】 前記ベース金属はバナジウムであり；前記被覆金属はパラジウム、白金およびその合金からなる群から選択された金属であり；前記中間層は多孔質酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 記載の

複合金属膜。

【請求項 15】 前記ベース金属はバナジウムであり、前記被覆金属はニッケル20重量%および銅80重量%を含有する合金であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 16】 前記ベース金属はバナジウムであり、前記被覆金属はパラジウムであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 17】 前記ベース金属はバナジウムであり、前記被覆金属はニッケルであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 18】 前記ベース金属はバナジウムであり、前記被覆金属は白金であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 19】 水素を他の気体から分離するに当り、水素含有供給気体流と請求項 1 記載の水素分離用複合金属膜とを、前記複合金属膜の供給側における水素分圧を前記複合金属膜の透過側における水素分圧より高くした条件下に接触させ、水素を前記複合金属膜に選択的に透過させ、前記複合金属膜を透過する水素を分離することを特徴とする水素分離方法。

【請求項 20】 前記温度が400℃以上であることを特徴とする請求項 19 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水素分離用複合金属膜およびこの膜を使用して水素を他の気体から分離する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より水素透過膜は公知であり、通常、高分子膜、無機（非金属多孔質又は非孔質）膜、および緻密な（非孔質の）金属膜という3種類に分類される。高分子膜は他のガスに比して水素に対する選択性に限界があり、更には高温に対する耐性および代表的な供給ガス中に存在することのある反応性化学物質に対する耐性に限界があるという欠点を有する。

【0003】例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化スズおよび種々のゼオライトのような無機分子からなる多孔質の水素透過膜が研究されている。一例としては、「Hsieh, 33 Catal. Rev. Sci. Eng. 1 (1991)」に開示されているものがある。かかる膜は極めて高い水素透過性を示すが、また、これらは多孔質という性質のために極めて低い水素選択性を呈するという欠点を有する。非孔質無機酸化物がイオン形態の水素に対して透過性を有することも知られている。例えば、米国特許第5,094,927号には、酸化ケイ素、周期表の第ⅣB族、ⅤB族、ⅥB族およびⅦ族の酸化物、周期表の第ⅡA族および第ⅢB族のフッ化物をベースとし、水素イオンに対し

て透過性を有する材料（ソリッドステートのプロトンコンダクタと称す）が開示されている。更に、モリブデンおよびタングステンの酸化物を水素イオンが透過する拡散係数はSermonらの「JCS Faraday Trans. I. 730 (1976)」で報告されている。

【0004】かかるソリッドステートのプロトンコンダクタは、これらを燃料電池内のカソードとアノードとの間に設置することにより使用され、これによりカソードとアノードとの間に水素の正味の輸送が行われる。しかし、かかるソリッドステートのプロトンコンダクタは、通常脆く、水素に対する透過性が比較的低く、一般的に、水素分離膜としての使用に関しては報告がない。例外としては、非孔質の酸化ケイ素膜があり、この膜は、粒界に沿った活性化表面一輸送機構により酸化ケイ素を通して水素を透過させることができると報告されている。Gavalas らの「44 Chem. Eng. Sci. 1829 (1989)」を参照のこと。かかる緻密な酸化ケイ素膜は、窒素に比して水素に対する選択性が極めて高いが、やはり脆く、高温での蒸気との反応性が高く、更にその用途が限られる。

【0005】水素に対して選択的な透過性を有する緻密な（非孔質の）金属膜も公知である。例えば、米国特許第4,388,479および第3,393,098号が開示されており、両米国特許は、例えば、パラジウム合金触媒膜のような第V I I B族および第V I I I族の合金膜を開示している。かかる金属膜は、他の気体に比して水素に対してほぼ完全な選択性を有し、高温（約1000℃まで）で操作でき、供給物質流中の気体に対して化学的耐性を有する点で、高分子膜および無機（非金属）膜より優れている。しかし、パラジウムは極めて高価であるため、いくらか安価である遷移金属合金のベース金属をパラジウムまたはパラジウム合金で被覆することにより水素透過性複合金属膜を製造しようという努力が行われている。例えば、米国特許第4,468,235号および第3,350,846号を参照のこと。かかるベース金属上に被覆するパラジウム又はパラジウム合金には、比較的少量のみのパラジウムが用いられ、これによりベース金属に化学的耐性が付与され、ある場合には金属膜表面上への水素の吸着速度が増大する。しかし、かかる被覆金属膜は、高温の使用条件下において、被覆金属がベース金属中に拡散する傾向があり、これによりかかる複合金属膜によって得られる水素透過性および化学的耐性が消失してしまうという固有の欠点を有する。米国特許第4,496,373号には、非孔質の水素透過性複合金属膜が開示されており、この複合金属膜には、特定組成のパラジウム合金で被覆された特定組成のベース金属合金に関する金属間拡散の問題がある。しかし、パラジウム合金被覆およびベース金属合金の組成を狭い範囲に限定してパラジウムをベース金属合金ではなく被覆金属中に分配するのに好都合である。従って、

かかる研究は、現在では一般的なものではなく、合金組成に関する厳しい制御を必要とし、膜を製造するのに用いる金属を選択する際に変動がほとんど許されない。

【0006】金属基板に対する水素透過性金属膜の拡散結合を容易にするために中間反応層を設けることが知られている。例えば、ロシア国特許第1,058,587号には、限定されていない金属基板に、パラジウムまたはパラジウム合金の膜を拡散一溶接することにより、拡散に基づく水素分離器に用いる膜素子を製造する方法が開示されている。特に、上記ロシア国特許第1,058,587号には、先ず水素透過性被覆金属を高温で飽和させ、次いでいわゆる水素負荷(so-hydrogen-loaded)被覆金属を冷却し、その後ベース金属と被覆金属とが互に一体に溶接されるべき区域であるベース金属と被覆金属との間の区域全体にわたって、金属酸化物の超微細粉末を「反応性ガスケット」として被着させ、次いで生成した複合体に高圧(2000~2500psi)および高温(650~700℃)を作用させて、被覆金属とベース支持金属との間において「拡散溶接」を達成する。拡散溶接は、水素負荷被覆金属から脱着された水素により、金属酸化物「反応性ガスケット」中間層が純金属に完全に還元される結果である。しかし、(1)パラジウムまたはパラジウム合金の膜が拡散結合溶接を介して金属基板の端縁部にのみ付着しているかどうか、あるいは(2)パラジウム又はパラジウム合金の膜が金属基板および拡散結合溶接の表面を完全に被覆しているかどうか、という点が不明である。第1の場合には、膜の溶接部は水素透過性を必要としない。これは、水素がパラジウムまたはパラジウム合金の膜の未溶接部分を透過することのみを要求され、かつこの膜の水素透過性部分が複合金属膜ではなく、むしろ単にパラジウムまたはパラジウム合金の膜であるからである。この場合の欠点は、パラジウム又はパラジウム合金の膜を自立性にするのに十分な厚さにする必要がある、従って膜は受け入れることができない程高価になることである。第2の場合には、得られる複合膜は、金属または金属合金の中間層を有し、この膜は、当該膜の全水素透過性の低下を伴う。

【0007】本発明の目的は、従来の水素透過性複合金属膜の上記および他の欠点を解決し、優れた水素分離用複合金属膜および該膜を使用して水素を他の気体から分離する方法を提供することにある。

【0008】本発明は水素透過性、水素選択性でかつ安定な複合金属膜およびこの膜を用いて水素を他のガスと選択的に分離する方法に関するものである。上記膜の本質的構造は非孔質水素透過性ベース金属と、水素透過性中間層により分離された非孔質水素透過性被覆金属から成り、但し中間層は純粋な金属または金属合金ではなく、標準操作温度でかつ水素の存在下で、水素と反応しないかまたはベース金属または被覆金属と反応して水素不透過性層を形成しない意味で熱力学的に安定である。

このような複合膜は操作条件でベース層と被覆金属との間の相互金属拡散を殆ど防止し、ベース金属が、その水素透過性を保持することを可能にし、2つの性質により高流量および膜の長い寿命が得られる。

【0009】すべての複合膜およびその構成層は水素ガスを選択的に透過することができ、従来のように、主たる特徴が水素および他のガス、例えば窒素、一酸化炭素、硫化水素、水蒸気、アンモニアまたはメタン、エタン、プロパンもしくはオレフィンのような炭化水素を含む供給原料ガスを膜の透過側において、一般に400℃以上の温度で、かつ水素分圧に関して膜の供給原料側における高い水素分圧で接触させ、水素を複合膜を介して、選択的に透過させ、透過した水素を収集することから成る従来法により水素を他のガスと分離するのに用いることができる。膜は<400℃の温度、例えば周囲温度(0℃~50℃)でも水素を選択的に透過するので、膜はこれ等の低い温度でも水素を分離するのに用いられ、膜の水素透過性が低い温度で低下するので経済的制限だけを受ける。また透過水素は収集する必要はなく、燃やして水とするかまたは一掃ガスを用いて膜の透過側から除去することができる。また複合膜は米国特許第5217506号に開示されているような水素分離法にも有用である。複合膜の水素選択性は顕著で、500℃でかつ透過側で周囲圧力における水素の分圧で100 psig (7.03 kg/cm² ゲージ) で $\geq 0.001 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ の流量(flux)で ≥ 100 の選択性を示す。

【0010】本発明の複合膜は、特に高温の条件下で安定である。特に複合膜は透過側において $\geq 500^\circ\text{C}$ 、周囲温度で100 psig (7.03 kg/cm² ゲージ)の水素供給流に曝露する場合、700℃で100時間、500℃で1500時間までの連続操作時間に亘ってその最初の流量の $\geq 20\%$ を保持する。ここで示すように、この安定性は中間膜の存在に直接帰せられる。本発明の金属膜のベースメタルは、周期律表第IB, IIIB, IVB, VB, VIIBおよびVIII族の水素透過性遷移金属; 水素透過性ランタニド金属; および上記金属を ≥ 20 重量%含有する水素透過性合金から選ばれ、10~250ミクロンの厚さとすることができる。

【0011】被覆金属は少なくとも400℃の温度で化学的および物理的に安定である水素透過性遷移金属であり、周期律表第VIIBおよびVIII族の遷移金属から選ぶのが好ましく、最も好ましくは、Fe, Mn, Ni, Pd, Pt, Ruおよび上記金属を ≥ 20 重量%含む水素透過性合金で、0.01~25ミクロンの厚さであるのが好ましい。

【0012】水素は中間層を含む膜の各層を通して容易に拡散しなければならないので、中間層の重要な特徴は、約400℃~約1000℃の範囲の温度でベースメタルまたは被覆金属のいずれかと反応することにより、

水素不透過性の熱力学的に安定な物質、化合物または混合物を形成しない物質から形成されることである。ここで「熱力学的に安定」な物質、化合物または混合物とは、一般にそれ等の形成の自由エネルギーがかかる温度において約10 kcal/モルより小である物質、化合物または混合物を意味する。ここで「水素不透過性」とは、複合金属膜内に形成された後、複合金属膜の水素または水素イオンの透過性を、水素不透過性物質、化合物または混合物を形成する前の水素または水素イオン透過性に対して著しく低下せしめる物質、化合物または混合物を意味する。ここで、水素透過率が「著しく低下」とは、複合膜の水素または水素イオン透過率が100 psig (7.03 kg/cm² ゲージ)の水素圧力および約400℃以上であるが、約1000℃より低い温度で約100時間操作後最初の値の80%より多く低下することを意味する。特に中間層は、操作条件(400~1000℃の範囲の温度)下で水素によるかまたはベース金属のいずれかによる酸化物または硫化物の還元に対して熱力学的に安定である。

【0013】中間層として用いるのに適する物質を選定する際、中間層と水素不透過性層を形成するためのベース金属の感受性を考慮することが重要である。例えば周期律表の第IIIB, IVBおよびVB族からの水素透過性遷移金属は周期律表の第VIIBおよびVIII族の水素透過性遷移金属より著しく反応性が大である。従って、ベース金属を前者の群から選定する場合には、代表的中間層はアルミニウムおよびケイ素の酸化物であるのが好ましい。然しベース金属を第VIIBおよびVIII族から選定する場合には、代表的中間層は、ランタニド金属、スカンジウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、ホウ素、モリブデン、タングステン、バナジウム、ハフニウムおよびニオブのすべての酸化物および硫化物; ケイ素の炭化物および窒化物; チタン、ニオブ、バナジウム、タンタル、ハフニウムおよびジルコニウムの炭化物、窒化物およびケイ化物; スカンジウムおよびイットリウムの弗化物; ゼオライト; グラファイト; およびダイヤモンドを含む広範囲の種類から選定するのが好ましい。

【0014】中間層は0.1~300ミクロンの厚さとするのがよく、被覆金属とベース金属との間に連続層として適用し、ベース金属と被覆金属との間の接触を防止するだけでなく、また水素以外のすべての元素がベース金属と被覆金属との間に相互拡散するのを著しく低減するのに役立つ。中間層は、上記他の条件を満足する場合には、非孔質または多孔質とすることができる。中間層が多孔質である場合には、平均孔径は被覆金属層の厚さに等しいかまたは厚さより小さいのが好ましい。

【0015】図1にベース金属層11、2層の微孔質中間層12および12'並びに2層の被覆金属層13および13'を備える5層複合金属膜10の好適例を示す。中間層および被覆金属層を、それぞれ2層12および1

2' 並びに 13 および 13' で示すが、それぞれの単一層 12 および 13 を備える本発明の本質的 3 層構造の複合金属膜も有用な例である。また被覆金属層 13 および 13' は 2 または 3 層以上の層から構成することもできる。

【0016】本発明の複合金属膜の製造は (1) 高い温度および圧力を用いる積層法、例えば均衡熱加圧；(2) ロールクラッド；(3) 熱蒸発；(4) 化学—またはプラズマ—蒸着；および (5) 陽極酸化または他の化学的酸化法若しくは電解酸化法を含む種々の方法により達成することができる。図 2 は温度／圧力積層法による製造を図式に示す。図 2 に積層前の図 1 に示す複合金属膜を分解して断面図で示し、図中同じ番号は同じ構成部分を示す。図 2 にグラファイトガasket 14 および 14' 並びにステンレススチールプレス板 15 および 15' 示す。グラファイトガasket 14 および 14' は積層中膜が空気に曝されるのを封止して酸化に対して保護する。中間層は最初にベース金属上に無機酸化物または硫化物層を堆積することによりベース金属に化学的に被着するのが好ましい。酸化物の場合には、ベース金属は酸化物への前駆物質、例えば SiCl_4 (または濃塩化水素酸の触媒量と $\text{Si}(\text{OMe})_4$)、 WCl_6 若しくは MoCl_5 または Al 、 La 若しくは Y のアルコキシドの溶液を噴霧、スピニングまたは浸漬により被覆し、次いで加水分解して酸化物層を形成する。或いはまた Al_2O_3 層は陽極酸化またはアルミニウムを化学的または電解的に酸化することにより形成することができる。金属硫化物の場合には、ベース金属を単に硫化物ガス、例えば硫化水素に高い圧力および温度で短時間、例えば 5～15 分間曝露すればよい。或いはまたベース金属を、硫化物への前駆物質、例えば WCl_6 、 MoCl_5 若しくは VCl_3 の溶液を噴霧、スピニング若しくは浸漬により、被覆し、次いで硫化水素と反応させて硫化物層を形成すればよい。尚酸化物または硫化物層を被着する他の方法は、所望の酸化物または硫化物のベース金属へのプラズマ堆積または蒸着による方法である。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例 1

バナジウムベース金属層を有し、その両側を SiO_2 層で被覆し、両 SiO_2 層をさらにニッケル層で被覆してなる 5 層 $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{V}/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ 複合金属膜を、以下の手順を用いて製造した。直径が 5 cm であり、厚さが 152μ であるバナジウムディスクをベース金属層として用い、複合膜に良好な機械的特性を与えた。厚さが 25μ であるニッケル箔を被覆材料として用い、複合膜に化学的不活性を与えた。

【0018】複合金属膜を製造するにあたり、 SiCl_4 を塩化メチレンに溶解した 1 M 溶液に室温でバナジウムディスクを浸漬することにより、 SiO_2 薄層をバナ

ジウムディスクの両側に浸漬被覆させた。塩化メチレン溶媒が蒸発するに従って、 SiCl_4 は大気中の水分の存在下で急速に加水分解され、厚さが約 25μ である SiO_2 フィルムが形成した。 SiO_2 層とバナジウムとの間に良好な接着が観察された。次に、図 2 に示すように、 SiO_2 で被覆したバナジウムディスクとニッケル箔とを 700°C で 20000 ポンド (9,072 kg) の圧力下で 4 時間積層して複合膜を製造した。このようにして製造された複合膜は可撓性であり、彎曲させた際に離層の兆候を示さなかった。

【0019】複合膜を通る平均水素流量を、100 psig (780 kPa) の純度 99.999% の水素ガス供給流を用いて、 700°C において測定した。(透過水素は周囲圧であった。) 比較のために、同一の厚さのニッケル箔を同一の厚さのバナジウムディスク上に介在 SiO_2 層を用いることなく直接積層することにより製造した対照の 3 層膜を通る平均水素流量を同一条件下で測定した。50 時間操作後の初期流量に関する平均水素流量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{時間}$) の結果を以下の表 1 に示す。

【0020】

【表 1】

膜	流量 (初期)	流量 (50時間後)	初期流量 %
5-層	0.9	0.6	67
3-層	0.15	0.006	4

【0021】この 5 層複合膜に関して、水素透過性に対して最大の抵抗性を示す層 (即ち、最も低い水素透過性を有する層) は薄いニッケル被膜であった (直径が 5 cm であり、厚さが 25μ であるニッケル膜を通る限界水素流量は $0.9\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{時間}$ であった)。複合膜を通る水素透過速度の実測値は各々の化学的に異なる膜の層を通る透過速度を超えることができないため、 $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{V}/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ 膜のニッケル被膜が全体の水素流量を制限した。

【0022】この実施例が示すように、中間 SiO_2 層を有する 5 層複合金属膜は、中間 SiO_2 層を有していない 3 層対照膜より高い流量および長い寿命 (初期流量の 67% を保持した) を示し、これは SiO_2 中間層が水素流量の過度の低下を防止するのに効果的であることを示す。

【0023】実施例 2

7 層 $\text{Ni}/\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{V}/\text{SiO}_2/\text{Cu}/\text{Ni}$ 複合金属膜を以下のように製造した。直径が 5 cm であり、厚さが 152μ であるバナジウムディスクをベース金属層として用いた。厚さが 31μ である 2 層 Ni/Cu 箔 (6μ の Ni 箔と 25μ の Cu 箔とを積層することにより製造した) を被覆材料として用い、複合膜に化学的不活性を与えた。バナジウムディスクと Ni/Cu 被

膜との間の薄い ($\leq 25 \mu$) SiO_2 層を中間層として用い、触媒量の濃 HCl を含むメタノールに $\text{Si}(\text{OMe})_4$ を溶解した 1 M 溶液をバナジウムディスクに回転塗布することにより、この中間層を堆積した。 SiO_2 で被覆したバナジウムディスクと Ni/Cu 箔とを実施例 1 とほぼ同様にして積層し、 Cu 側を SiO_2 層に面するようにした。

【0024】このようにして製造された複合膜を通る平均水素流量を実施例 1 と同様の方法で測定した。比較のために、同一の厚さの Ni/Cu 箔を同一の厚さのバナジウムディスク上に介在 SiO_2 層を用いることなく直接積層することにより製造した対照の 5 層膜を通る平均水素流量を同一条件下で測定した。72 時間操作後の結果を以下の表 2 に示す。

【0025】

【表 2】

膜	流量 (初期)	流量 (72時間後)	初期流量 %
7-層	2.4	2.4	100
5-層	0.6	0.06	10

【0026】明らかなように、 Cu と V との間に SiO_2 中間層を有する 7 層複合膜は、中間の SiO_2 層を有していない 5 層対照膜より高い流量および安定な水素流量を示した。

【0027】実施例 3

5 層 $\text{Ni}/\text{硫化V}/\text{V}/\text{硫化V}/\text{Ni}$ 複合金属膜を以下のように製造した。直径が 5 cm であり、厚さが 152μ であるバナジウムディスクをベース金属として用い、一方厚さが 6μ である Ni 箔を被覆材料として用いた。硫化バナジウム薄層を中間層として用い、バナジウムディスクを 30 psig (234 kPa) の H_2S に 700℃ で 10 分間暴露することにより、この中間層をバナジウムディスクの両側に形成した。硫化バナジウム層とバナジウムディスクとの間に良好な接着が観察された。次に、硫化バナジウムで被覆したバナジウムディスクと Ni 箔とを 700℃ で 20000 ポンド (9072 kg) の圧力下で 4 時間積層した。

【0028】この複合膜を通る平均水素流量を実施例 1 と同様の方法で測定し、同一の厚さの Ni 箔を同一の厚さのバナジウムディスク上に同一条件下で介在硫化バナジウム層を用いることなく直接積層することにより製造した対照の 3 層膜を通る平均水素流量と比較した。50 時間操作後の結果を以下の表 3 に示す。

【0029】

【表 3】

膜	流量 (初期)	流量 (50時間後)	初期流量 %
5-層	0.062	0.046	74
3-層	0.14	0.004	3

【0030】明らかなように、硫化バナジウム中間層を有する 5 層複合膜は、最初には比較的低い水素流量を示したが、50 時間後には、中間層を有していない対応する 3 層 $\text{Ni}/\text{V}/\text{Ni}$ 対照膜の 10 倍より大きい水素流量を示した。(この実施例の 5 層複合膜を通る流量は、硫化バナジウム中間層の水素透過性が SiO_2 層より低いため、実施例 1 のものより低かった。)

【0031】実施例 4

5 層 $\text{Pd}/\text{SiO}_2/\text{V}/\text{SiO}_2/\text{Pd}$ 複合金属膜を次のようにして製造した。直径 5 cm および厚さ 30μ m のバナジウムディスクをベース金属として用い、厚さ 25μ m のパラジウム箔を被覆物質として用いた。 SiO_2 の薄層を中間層として用いた。 SiO_2 層は、 Pd 薄膜の 2 つの直径 5 cm 試験片のそれぞれの 1 面に、まず Pd の表面上に触媒量の HCl を含むメタノールの薄膜を設け、次に、メタノール/ HCl を蒸発させる前に、それぞれの Pd 表面が完全に被覆されるまで $\text{Si}(\text{OMe})_4$ を滴下することにより堆積させた；大気水分との反応による $\text{Si}(\text{OMe})_4$ の加水分解により薄い ($\leq 25 \mu$ m) SiO_2 層を得た。 SiO_2 被覆 Pd 箔の 2 つの試験片を SiO_2 層の下のバナジウムディスクの両側に配置した。次に全アセンブリを直接に透過試験セル上に配置し、透過試験中に 100 psig (780 kPa) のガス供給圧を用いて 700℃ で積層して積層物を得た。複合膜を通る平均水素流量を実施例 1 と同一の条件下にほぼ 6 時間測定し、約 2 時間後に $25.3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ で安定することが実測された。この高流量は、パラジウムを被覆金属として、ニッケルまたはニッケル/銅合金ではなく、ニッケルまたはニッケル/銅合金より水素に対して高い透過性を有するパラジウムを使用した結果である。50 時間の操作後でさえ、膜を通る流量は $25.3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ で一定に維持された。これは膜が当初の流量の 100% を保持することを示すものである。

【0032】比較のために、3 層対照膜を、同一厚さのパラジウム箔を同一厚さのバナジウム箔に介在 SiO_2 層を用いずに直接積層することにより製造し、この 3 層対照膜を通る平均水素流量を同一条件下に測定した。この 3 層対照膜を通る流量は初期の値 $19 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ から 6 時間後の $14 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ にまで、次に 50 時間操作後の $0.91 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ まで着実に減少し、中間 SiO_2 層を用いない膜は初期流量の 5% のみを保持することを示した。また明らかなように、5 層複合膜は対照膜より高い平均流量を示した。

【0033】

【表4】

膜	流量 (初期)	流量 (50時間後)	初期流量 %
5-層	25.3	25.3	100
3-層	19	0.91	5

【0034】実施例5

SiO₂ 層の高い透過性を示すために、3層Pd/SiO₂/Pd複合金属膜を製造した。パラジウムを被覆金属として用い、ベース金属を省略した。直径5cmおよび厚さ25μmのパラジウム箔を、実施例4におけるように、SiO₂の薄層を有する1面上に被覆した。次に他の同一寸法のパラジウム箔試験片をSiO₂被覆パラジウム上に配置して、SiO₂層を2つのパラジウム箔の間に存在させた。次いでこのアセンブリを透過試験セルに配置し、実施例5におけるように現場積層した。実施例1と同一条件下に測定した複合膜を通る平均水素流量は、31m³/m²・hrであった。

【0035】実施例6

中間層として用いるWO₃層の高い透過性を示すために、3層Pd/WO₃/Pd複合金属膜を製造した。パラジウムを被覆金属として用い、ベース金属を省略した。直径5cmおよび厚さ25μmのパラジウム箔を用い、約94%の塩化メチレン、約5%のアセトニトリル、および約1%のSi(OMe)₄を含む混合物中のWCl₆希釈溶液を1面に塗布することにより、WO₃の薄層によってパラジウム箔の1面上を被覆した。Si(OMe)₄は、SiO₂に加水分解される際に、結合剤としてはたらいてWO₃の1層均質な被膜を生成する。WCl₆は大気水分の存在下に速やかに加水分解してWO₃の薄膜を生じた。次に他の同一寸法のパラジウム箔試験片をWO₃被覆パラジウム上に配置してWO₃層を2つのパラジウム層の間に存在させた。次いでこのアセンブリを透過試験セル内に配置し、実施例4におけるように現場積層した。この複合膜を通る平均水素流量を実施例1と同一条件下に測定した結果、42m³/m²・hrが観察された。

【0036】実施例7

中間層として用いるMoO₃層の高い透過性を示すために、実施例5および6と同様の3層Pd/MoO₃/Pd複合金属膜を次のようにして製造した。直径5cmおよび厚さ25μmのパラジウム箔を用い、その1面に実施例6と同一の溶媒混合物中のMoCl₅溶液を被着させることにより、MoO₃の薄層によってパラジウム箔の1面上を被覆した。MoCl₅は大気水分の存在下に速やかに加水分解してMoO₃の薄膜を生成した。次に他の同一寸法のパラジウム箔試験片をMoO₃被覆パラジウム上に配置して、MoO₃層を2つのパラジウム試験

片の間に存在させた。次いでこのアセンブリを透過試験セル内に配置し、実施例4におけるように現場積層した。複合膜を通る平均水素流量を実施例1と同一条件下に測定した結果、67m³/m²・hrが観察された。

【0037】実施例8

5層のNi/MoO₃/Cu/MoO₃/Niの複合金属膜を、次のようにして製造した。直径5cmおよび厚さ250ミクロンの銅製ディスクをベース金属として使用し、一方厚さ25ミクロンのニッケル箔を被覆材料として使用した。MoO₃の薄層を中間層として使用し、実施例7におけるように、直径5cmのニッケル箔の2つのピースの各々の一方の表面上に堆積させた。MoO₃を被覆したニッケル箔のこれら2つのピースを、MoO₃の側が銅箔の2つの面に隣接するように配置した。次いでこの全アセンブリを、透過試験セル中に直接に配置し、実施例4におけるように、透過試験の間に現場積層した。実施例1におけると同じ条件下でこの複合膜を透過する平均水素流量を、0.37m³/m²・hrで測定した。この流量は、同じ温度および水素圧力の条件下で銅膜(厚さ250ミクロン、直径5cm)を通る流量に等しい。予期されたように、この銅ベース金属層によって、この複合膜を透過する全流量が制限されている。

【0038】実施例9

5層Pd/Y₂O₃/V/Y₂O₃/Pd複合金属膜を、次の手順を使用して製造した。厚さ25μmのパナジウム箔をベース金属として使用し、一方これと同じ厚さのパラジウム箔を被覆金属として使用した。加水分解促進触媒としてHClを含有するトルエン中にイットリウムイソプロポキシドY[O(i-C₃H₇)]₃を含有する水性/メタノール性溶液を滴下することによって、Y₂O₃の薄層を、このパナジウム箔の両側に堆積させた。このY[O(i-C₃H₇)]₃は、相対湿度70%の室内で急速に加水分解され、このパナジウム上に薄い皮膜が生成した。過剰の溶媒の放出と、水酸化物の酸化物への縮合とを、アルゴン流下で、いわゆる被覆パナジウム箔を450℃で1時間加熱することによって、達成した。こうして得られたY₂O₃被覆パナジウム箔をPdによって被覆し、100psig(780kPa)のアルゴン下で700℃で2時間にわたって現場積層した。

【0039】水素流量を、この5層複合膜に通して13日間測定した。平均水素流量は、実施例1におけると同じ条件下で測定した場合に16m³/m²・hrであり、この膜は、その初期流量の100%を維持していた。これらのデータは、このY₂O₃層が中間層を有していないPd/V膜より、またNiOを含有する5層Pd/NiO/V/NiO/Pd膜(下記の比較例を参照)より優れた膜安定性を付与することを示す。

【0040】実施例10

多孔質の水素透過性中間層から得られる利点を示すために、5層Pd/Al₂O₃/V/Al₂O₃/Pd複合金属膜を次のようにして製造した。直径2.9cmおよび厚さ30ミクロンのバナジウムディスクをベース金属として使用し、一方厚さ25ミクロンのパラジウム箔を被覆金属として使用した。79%の気孔率を有するアルミナ紙（米国ニューヨーク州ニューヨーク所在のジルカー（Zircar）プロダクツ社からの「APA-3」）を中間層として使用した。直径2.9cmおよび厚さ0.03cmのこのアルミナをバナジウムディスクの両側に配置した。次いで、直径3.8cmのパラジウム箔を使用して露出したアルミナを被覆した。この複合金属膜を、試験セル中に組み込み、次いで100psig（780kPa）のアルゴンガス供給圧力を使用して500℃で現場積層した。

【0041】この複合膜を透過する平均水素流量を、100psig（780kPa）の純度99.95%の水素ガス供給流を使用して500℃で測定した。透過した水素は周囲圧力であった。初期の水素流量は11.2m³/m²・hrであった。1500時間稼働させた後に、水素流量は11.1m³/m²・hrになった。これは初期流量の99%を示す。比較のために、前記と同じ厚さのパラジウム箔を同じ厚さのバナジウム箔に、介在アルミナ層を使用することなく、直接に積層することによって製造した3層Pd/V/Pd対照膜を透過する平均水素流量を、同じ条件下で測定した。この対照膜を透過する流量は、その初期値である5.3m³/m²・hrから、140時間稼働後の1.7m³/m²・hrに定常的に減少し、中間アルミナ層がない場合には、膜がその初期流量の32%のみを保持することことを示した。また、明らかなように、この3層対照膜を透過する流量は、5層複合膜の流量の1/2よりも少なかった。

【0042】実施例11

多孔質の水素透過性中間層を有する別の5層複合膜（Pd-5Ru/Al₂O₃/V/Al₂O₃/Pd-5Ru）を、実施例10におけるほぼ同じ方法で製造した。ただし、約70ミクロンの厚さおよび0.02ミクロンの孔規格値を有するアルミナフィルターディスク（英国、メイドストーン所在のワットマン・サイエンティフィック社からの「アノディスク（Anodisc）47」）からアルミナ層を形成し、一方厚さ25ミクロンのPd-5Ru箔を被覆金属として使用した（Pd-5Ruは、約5%のRuを含有するPd合金である）。この5層複合膜を透過する平均水素流量を、実施例10における同じ方法で測定した。この平均初期水素流量は9.8m³/m²・hrであった。400時間稼働させた後に、水素流量は9.7m³/m²・hrになり、当初の流量の98%を示した。

【0043】実施例12

実施例11とほぼ同じ5層複合膜を作成した。ただし、

アルミナ層は実施例10における膜と同じ材料からのものであった。この膜を透過する平均水素流量を、600℃を用いた他は実施例10における同じ方法で測定した。この初期水素流量は15.5m³/m²・hrであった。約500時間稼働させた後に、この水素流量はなお15.5m³/m²・hrであり、当初の流量からの低下を示さなかった。

【0044】実施例13

実施例11とほぼ同じ5層複合膜を作成した。ただし、このアルミナ層は、50~80%の気孔率と、2.9cmの直径と、約0.03cmの厚さとを有するアルミナクロス（ジルカー・プロダクツ社からの「ALK-15」）から形成した。この膜を透過する平均水素流量を、実施例12における同じ方法で測定した。この初期水素流量は18.5m³/m²・hrであった。約200時間稼働させた後に、水素流量は17.8m³/m²・hrになり、最初の流量の96%を示した。

【0045】比較例

5層Pd/NiO/V/NiO/Pd複合金属膜を、次のようにして製造した。厚さ25μmのパナジウム箔をベース金属として使用し、一方これと同じ厚さのPd箔を被覆金属として使用した。Ni(OH)₂を塩基性（pH=12）の水溶液中に懸濁させた懸濁液から、バナジウムの両側上に、Ni(OH)₂の薄層を堆積させた。このバナジウム箔/Ni(OH)₂被覆を450℃でアルゴン雰囲気中で加熱し、水酸化物を酸化物に縮合させ、過剰の水を遊離させた。この被覆された箔の各面をこのPd箔によって被覆し、100psig（780kPa）のアルゴン下に700℃で2時間にわたり現場積層した。

【0046】この5層複合膜を透過する平均水素流量を、実施例1における同じ方法で測定した。この初期水素流量は、11.3m³/m²・hrであった。約4日間稼働させた後に、流量は、0.6m³/m²・hrに減少し、初期流量の5%を示した。この結果は、中間層としてNiOを使用することによって、安定な水素流量を示さない膜が得られることを示す。実際に、この複合金属膜は、水素流量に関しては、この中間NiO層を有していないこれと同じ膜（実施例4を参照）よりも大きい安定性を示さないことが分かる。

【0047】上述の明細書で採用してきた用語および表現は、ここでは、説明のために使用したものであって、限定のために使用したものではなく、このような用語および表現を使用することによって、記載しかつ図示した特徴の均等物またはその一部分を排除するという意図はなく、本発明の範囲は、特許請求の範囲のみによって規定され、限定される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素分離用複合金属膜の一例の断面図である。

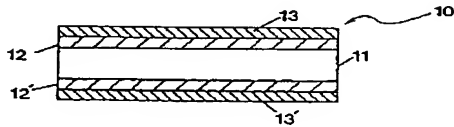
【図 2】本発明の水素分離用複合金属膜を製造する方法の一例を示す分解断面図である。

【符号の説明】

- 10 5層の複合金属膜
- 11 ベース金属層
- 12 微孔質中間層
- 12' 微孔質中間層

- 13 被覆金属層
- 13' 被覆金属層
- 14 グラファイトガスケット
- 14' グラファイトガスケット
- 15 ステンレススチールプレス板
- 15' ステンレススチールプレス板

【図 1】



【図 2】

